

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-244293

(43)Date of publication of application : 30.08.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/033

C08F 2/46

C08F267/06

G03F 7/004

G03F 7/027

H05K 3/00

(21)Application number : 2001-046465

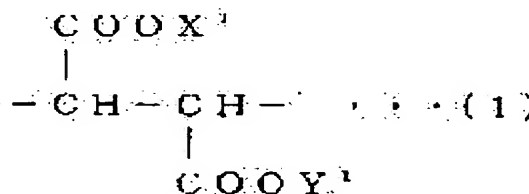
(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 22.02.2001

(72)Inventor : OKUO MASAMI
KATO YUKIHIRO**(54) RESIN COMPOSITION FOR ALKALI DEVELOPABLE RESIST, DRY FILM AND RESIST COMPRISING THEIR CURED BODY****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition for an alkali developable resist excellent in heat, printing and wear resistances while retaining sensitivity and resolution and capable of exhibiting superior dielectric property and to provide a dry film and a resist comprising their cured body.

SOLUTION: The resin composition contains a copolymer (A) consisting of repeating structural units of formula (1) and repeating structural units having an acid group and a polymerizable monomer (B). In the formula, X1 is a 3-8C branched alkyl or substituted branched alkyl or a 4-8C cycloalkyl or substituted cycloalkyl and Y1 a 3-8C branched alkyl or substituted branched alkyl or a 4-8C cycloalkyl or substituted cycloalkyl.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-244293

(P2002-244293A)

(43) 公開日 平成14年8月30日 (2002.8.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46	4 J 0 1 1
267/06		267/06	4 J 0 2 6
G 0 3 F 7/004	5 1 2	G 0 3 F 7/004	5 1 2
7/027		7/027	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-46465(P2001-46465)

(22) 出願日 平成13年2月22日 (2001.2.22)

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 奥尾 雅巳

愛知県知多郡美浜町大字布土字梅之木48-18

(72) 発明者 加藤 行浩

愛知県知多郡武豊町字西門8番地

(74) 代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

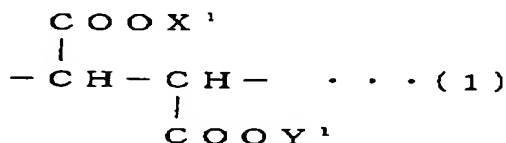
(54) 【発明の名称】 アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物、ドライフィルム及びそれらの硬化物よりなるレジスト

(57) 【要約】

【課題】 感度及び解像度を維持しつつ、耐熱性、耐刷性及び耐摩耗性に優れるとともに、優れた誘電特性を発揮することができるアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物、ドライフィルム及びそれらの硬化物よりなるレジストを提供する。

【解決手段】 アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物は、下記的一般式(1)で表される繰り返し構造単位及び酸基を有する繰り返し構造単位で構成される共重合体(A)と、重合性単量体(B)とを含有するものである。

【化1】



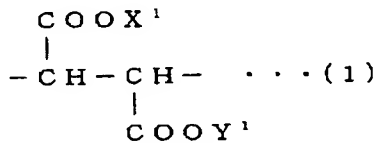
(但し、式中のX¹は炭素数3～8の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表し、Y¹

は炭素数3～8の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記的一般式 (1) で表される繰り返し構造単位及び酸基を有する繰り返し構造単位で構成される共重合体 (A) と、重合性単量体 (B) とを含有するアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物。

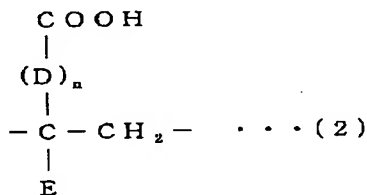
【化 1】



(但し、式中の X^1 は炭素数 3～8 の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数 4～8 のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表し、 Y^1 は炭素数 3～8 の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数 4～8 のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表す。)

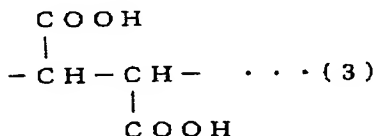
【請求項 2】 前記共重合体 (A) に含まれる酸基を有する繰り返し構造単位が、下記的一般式 (2)、(3) 及び (4) で表される繰り返し構造単位からなる群から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 に記載のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物。

【化 2】

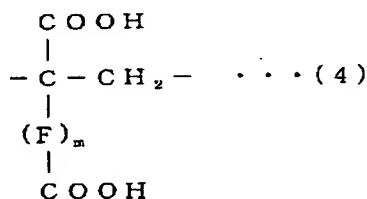


(但し、式中の D はベンジル基を表し、E は水素原子若しくはメチル基を表し、n は 0 又は 1 を表す。)

【化 3】



【化 4】

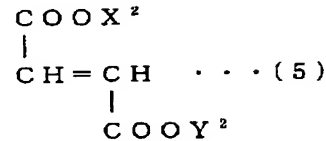


(但し、式中の F はメチレン基を表し、m は 0 又は 1 を表す。)

【請求項 3】 前記重合性単量体 (B) が下記的一般式 (5) で表される重合性単量体及び下記的一般式 (6) で表される重合性単量体を必須成分とする重合性単量体である請求項 1 又は請求項 2 に記載のアルカリ現像性レ

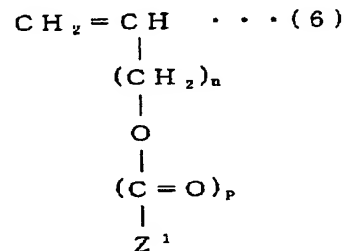
ジスト用樹脂組成物。

【化 5】



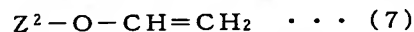
(但し、式中の X^2 は炭素数 3～8 の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数 4～8 のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表し、 Y^2 は炭素数 3～8 の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数 4～8 のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表す。)

【化 6】

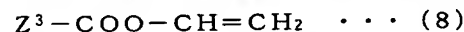


(但し、式中の Z^1 は炭素数 3～8 の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数 4～8 のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表し、n 及び p は 0 又は 1 を表す。)

【請求項 4】 前記一般式 (6) で表される重合性単量体が、下記的一般式 (7) で表されるアルキルビニルエーテル、一般式 (8) で表されるアルキルビニルエステル、及び一般式 (9) で表されるアルキルアリルエステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 3 に記載のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物。



(但し、式中の Z^2 は炭素数 3～8 の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数 4～8 のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表す。)



(但し、式中の Z^3 は炭素数 3～8 の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数 4～8 のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表す。)



(但し、式中の Z^4 は炭素数 3～8 の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数 4～8 のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表す。)

【請求項 5】 請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物の被膜が透明フィルム上に形成されたアルカリ現像性レジスト用ドライフィルム。

【請求項 6】 請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物を基板上に塗布

又は透明フィルム上に塗布して得られたアルカリ現像性レジスト用ドライフィルムを基板上に貼り着けた後、回路パターン形状のフォトリソマスクを介して活性エネルギー線を照射し、さらにアルカリ現像を行って回路のネガパターンを形成し、次いでポストキュアして得られる硬化物よりなるレジスト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、例えば活性エネルギー線の照射により硬化するアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物、それを用いて得られるドライフィルム及びそれらの硬化物であるレジストに関するものである。特に、感度及び解像度に優れ、耐熱性、耐刷性、耐摩耗性や誘電特性に優れたアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】感光性樹脂組成物を用いたフォトリソにより各種素材に微細な画像を形成する方法が、印刷用刷版、電子材料、金属加工などの分野で多用されている。

【0003】露光・現像により形成したフォトリソの画像を膜として残す永久レジストの用途としては例えば次の2つが挙げられる。すなわち、(1)各種印刷に用いられる感光性刷版用レジスト、(2)プリント配線板に電子部品をはんだ付けする前工程で使用され、はんだ付けをする部分以外の回路導体の全面に被膜形成されるソルダーレジストである。

【0004】前記感光性刷版用レジストの技術分野では、耐刷性や耐摩耗性をさらに改善することが求められている。さらに、ソルダーレジストの技術分野では、今後鉛フリーのはんだ付けに対応するための更なる耐熱性の向上や、高周波数化や、信号伝搬速度の高速化に対応するための低誘電率・低誘電正接化などが要求されている。

【0005】以上で述べた永久レジストの開発当初のものは溶剤現像性のものが主流であったが、溶剤の廃液処理のコスト削減や職場・地域の環境問題への対応のために、現在使用されているものはアルカリ現像性のものが主流となっている。

【0006】このようなアルカリ現像性レジストに用いられる樹脂組成物が種々提案されている。例えば、不飽和結合とカルボキシル基を有する重合体を含むもの（特開平5-202330号公報）、及びノボラック型エポキシ樹脂、アクリル酸及び多塩基酸の無水物の反応物よりなる重合体を含むもの（特開平3-71137号公報）が提案されている。また、ヒダントインエポキシ樹脂とアクリル酸の反応物に多塩基酸を反応させたものを含むもの（特開平4-345608号公報）、及びスチレン系単量体とカルボン酸含有単量体を含むもの（例えば、特開平10-26829号公報、特開平10-10

734号公報）が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】これらの従来技術によれば、上記のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物の各種用途における要求性能（耐熱性、耐刷性、耐摩耗性、低誘電率・低誘電正接化）に対してそれぞれ一応の改良がなされている。ところが、上記の従来技術においては、ベースとなる樹脂がアクリル系樹脂であることから、耐熱性、耐刷性、耐摩耗性、さらには低誘電率・低誘電正接化などの誘電特性を十分に発揮することができないという問題があった。

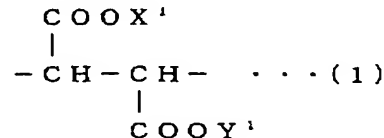
【0008】この発明は、上記のような従来技術に存在する問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、感度及び解像度を維持しつつ、耐熱性、耐刷性及び耐摩耗性に優れるとともに、優れた誘電特性を発揮することができるアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物、ドライフィルム及びそれらの硬化物よりなるレジストを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、この発明における第1の発明のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物は、下記的一般式(1)で表される繰り返し構造単位及び酸基を有する繰り返し構造単位で構成される共重合体(A)と、重合性単量体(B)とを含むものである。

【0010】

【化7】



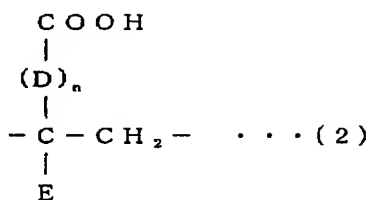
【0011】（但し、式中のX¹は炭素数3～8の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表し、Y¹は炭素数3～8の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表す。）

第2の発明のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物は、第1の発明において、前記共重合体(A)に含まれる酸基を有する繰り返し構造単位が、下記的一般式(2)、(3)及び(4)で表される繰り返し構造単位からなる群から選ばれる少なくとも1つであるものである。

【0012】

【化8】

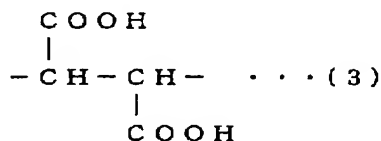
5



【0013】（但し、式中のDはベンジル基を表し、Eは水素原子若しくはメチル基を表し、nは0又は1を表す。）

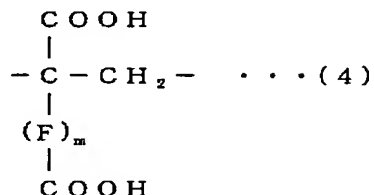
【0014】

【化9】



【0015】

【化10】

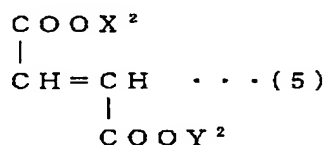


【0016】（但し、式中のFはメチレン基を表し、mは0又は1を表す。）

第3の発明のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物は、第1又は第2の発明において、前記重合性単量体（B）が下記の一般式（5）で表される重合性単量体及び下記の一般式（6）で表される重合性単量体を必須成分とする重合性単量体であるものである。

【0017】

【化11】

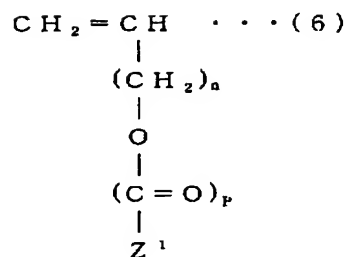


【0018】（但し、式中のX²は炭素数3～8の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表し、Y²は炭素数3～8の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表す。）

【0019】

【化12】

6



【0020】（但し、式中のZ¹は炭素数3～8の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表し、n及びpは0又は1を表す。）

第4の発明のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物は、第3の発明において、前記一般式（6）で表される重合性単量体が、下記の一般式（7）で表されるアルキルビニルエーテル、一般式（8）で表されるアルキルビニルエステル、及び一般式（9）で表されるアルキルアリルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種であるものである。

【0021】Z²-O-CH=CH₂ \cdots (7)

（但し、式中のZ²は炭素数3～8の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表す。）

Z³-COO-CH=CH₂ \cdots (8)

（但し、式中のZ³は炭素数3～8の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表す。）

Z⁴-COO-CH₂-CH=CH₂ \cdots (9)

（但し、式中のZ⁴は炭素数3～8の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表す。）

第5の発明のアルカリ現像性レジスト用ドライフィルムは、第1から第4のいずれかの発明のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物の被膜が透明フィルム上に形成されたものである。

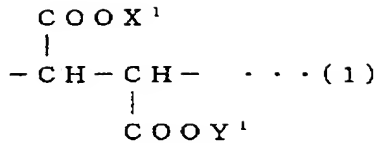
【0022】第6の発明のレジストは、第1から第4のいずれかの発明のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物を基板上に塗布又は透明フィルム上に塗布して得られたアルカリ現像性レジスト用ドライフィルムを基板上に貼り着けた後、回路パターン形状のフォトリソマスクを介して活性エネルギー線を照射し、さらにアルカリ現像を行って回路のネガパターンを形成し、次いでポストキュアして得られる硬化物よりなるものである。

【0023】

【発明の実施の形態】以下に、この発明の実施形態について詳細に説明する。この発明のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物は、下記の一般式（1）で表される繰り返し構造単位及び酸基を有する繰り返し構造単位で構成される共重合体（A）と、重合性単量体（B）とを含有するものである。

【0024】

【化13】



【0025】（但し、式中の X^1 は炭素数3～8の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表し、 Y^1 は炭素数3～8の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表す。）

共重合体（A）はアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物の内のベース樹脂として使用される。この共重合体

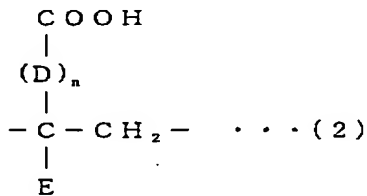
（A）が一般式（1）で表される繰り返し構造単位及び酸基を有する繰り返し構造単位で構成されることにより、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物からレジストを作製する際に良好なアルカリ現像性を発揮することができる。

【0026】共重合体（A）に含まれる酸基を有する繰り返し構造単位は、カルボキシル基などの酸基及びビニル残基を有する繰り返し構造単位である。この酸基を有する繰り返し構造単位としては、下記一般式（2）、

（3）及び（4）で表される繰り返し構造単位からなる群から選ばれる少なくとも1つがアルカリ現像性に優れている点から好ましい。

【0027】

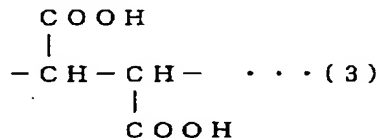
【化14】



【0028】（但し、式中のDはベンジル基を表し、Eは水素原子若しくはメチル基を表し、nは0又は1を表す。）

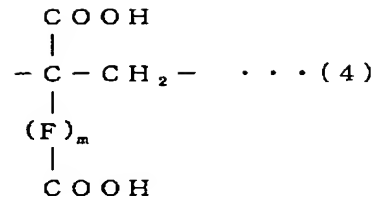
【0029】

【化15】



【0030】

【化16】



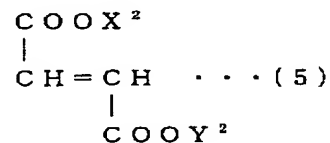
【0031】（但し、式中のFはメチレン基を表し、mは0又は1を表す。）

この共重合体（A）を形成するための重合性単量体は、下記の一般式（5）で表されるフマル酸ジエステル及び酸基を有する単量体、好ましくは酸基を有する単量体として下記の一般式（10）、（11）もしくは（12）で表されるカルボキシル基を有する単量体である。これらの重合性単量体は、アルカリ溶解性に優れている、つまりアルカリ水溶液による溶解性が大きいからである。

【0032】また、耐熱性、加工性などの諸物性のパラメータ化を計るために、前記フマル酸ジエステルや酸基を有する単量体に加えて、その他の重合性単量体を含ませても良い。

20 【0033】

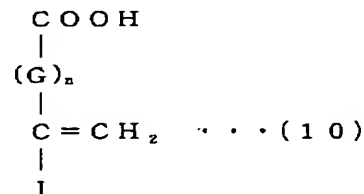
【化17】



【0034】（但し、式中の X^2 は炭素数3～8、好ましくは炭素数3～6の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8、好ましくは炭素数4～6のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表し、 Y^2 は炭素数3～8、好ましくは炭素数3～6の分岐アルキル基若しくは置換分岐アルキル基、又は炭素数4～8、好ましくは炭素数4～6のシクロアルキル基若しくは置換シクロアルキル基を表す。）

【0035】

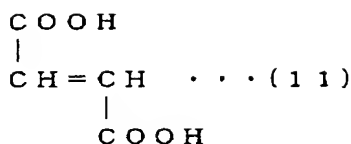
【化18】



【0036】（但し、式中のGはベンジル基を表し、Iは水素原子若しくはメチル基を表し、nは0又は1を表す。）

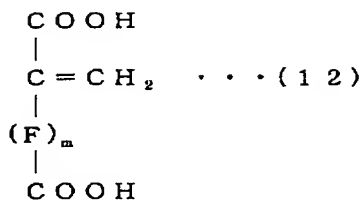
【0037】

【化19】



【0038】

【化20】



【0039】(但し、式中のFはメチレン基を表し、mは0又は1を表す。)

フマル酸ジエステルの具体例としては、ジイソプロピルフマレート、ジ-sec-ブチルフマレート、ジ-tert-ブチルフマレート、ジイソブチルフマレート、ジ-tert-アミルフマレート、ジ-4-メチル-2-ペンチルフマレート、ジ-sec-アミルフマレート、ジ-3-ペンチルフマレート、ビス(2, 4-ジメチル-3-ペンチル)フマレート、イソプロピル-sec-ブチルフマレート、tert-ブチル-4-メチル-2-ペンチルフマレート、イソプロピル-tert-ブチルフマレート、sec-ブチル-tert-ブチルフマレート、sec-ブチル-tert-アミルフマレート、ジ-4-メチル-ペンチルフマレート、tert-ブチル-イソアミルフマレート等が挙げられる。

【0040】X²がアルキル基で、Y²がシクロアルキル基を有するフマル酸ジエステルの具体例としては、イソプロピル-シクロブチルフマレート、1-クロロ-2-プロピル-シクロペンチルフマレート、1, 3-ジクロロ-2-プロピル-シクロヘキシルフマレート、sec-ブチル-シクロヘキシルフマレート、3-クロロ-2-プロピル-シクロヘキシルフマレート、tert-ブチル-シクロペンチルフマレート、tert-ブチルシクロヘキシルフマレート、sec-アミル-シクロヘキシルフマレート、3-ペンチル-ボルニルフマレート、2, 3-ジメチル-3-ペンチル-アダマンチルフマレート、tert-アミル-シクロヘキシルフマレート、ネオペンチル-シクロペンチルフマレート、4-メチル-2-ペンチル-シクロヘキシルフマレート、2-エチルヘキシル-シクロヘキシルフマレート等が挙げられる。

【0041】酸基を有する単量体の具体例について、以下に記載する。

(1) 前記一般式(10)、(11)、(12)で表されるカルボキシル基を有する単量体が挙げられる。前記一般式(10)で表されるカルボキシル基を有する単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、β-

メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、β-アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、4-ビニルフェニル酢酸などが挙げられる。

【0042】前記一般式(11)で表されるカルボキシル基を有する単量体の具体例としては、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸などが挙げられる。また、前記一般式(12)で表されるカルボキシル基を有する単量体の具体例としては、イタコン酸などが挙げられる。

10 (2) その他、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、4-メタクリロキシトリメリット酸無水物などの不飽和酸無水物が挙げられる。

(3) さらに、ヒドロキシフェノキシエチルメタクリレート、ヒドロキシフェノキシエチルアクリレート、エチレングリコールの付加モル数が2~90のヒドロキシフェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールの付加モル数が2~90のヒドロキシフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、プロピレングリコールの付加モル数が2~90のヒドロキシフェノキシポリプロピレングリコールメタクリレート、プロピレングリコールの付加モル数が2~90のヒドロキシフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、

20 ビニルフェノール、ヒドロキシフェニルマレイミドなどのフェノール基を有する単量体が挙げられる。

(4) また、スルホエチルメタクリレート、スルホエチルアクリレート、スチレンスルホン酸、アクリルアミド-tert-ブチルスルホン酸、メタリルスルホン酸などのスルホン酸基を有する単量体が挙げられる。

(5) 加えて、モノ2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、モノ2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートなどのリン酸基含有単量体が挙げられる。

【0043】これらの酸基を有する単量体の中でも、アルカリ水溶液による溶解性が大きい(1)のカルボキシル基を有する単量体が好ましい。

前記共重合体(A)はこの発明の目的とするアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物が得られる限り全ての範囲の重量平均分子量のものが使用可能であるが、重量平均分子量が5,000~200,000であることが望ましい。

重量平均分子量がこのような範囲であることにより、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物の解像度や現像性及びレジストの電気的物性、機械的物性や密着性を良好に維持することができる。重量平均分子量が5,000未満の場合、活性エネルギー線を照射した部分及び未照射部分ともに現像液に溶解し、200,000を超える場合、活性エネルギー線の照射部分及び未照射部分ともに溶剤に溶解しにくく、いずれも現像によって画像を形成することが困難になる。

【0044】また、共重合体(A)の構造としては、ランダム、ブロック、グラフト、ラダー構造などの各種構

造が可能であるが、ランダム構造を有することが好ましい。共重合体 (A) がランダム構造を有する場合には、高分子鎖中の共重合組成がほぼ均一化されているので、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物の現像性や解像度及びレジストの電氣的物性や機械的物性を良好に維持することができる。

【0045】また、共重合体 (A) の耐熱性、耐刷性、電気絶縁性等の観点から、重合体を形成する際に仕込まれる各重合性単量体のモル分率が決定される。すなわち、フマル酸ジエステルのモル分率は通常 50～95 モル%で、好ましくは 55～90 モル%である。また、酸基を有する単量体のモル分率は通常 5～50 モル%、好ましくは 10～45 モル%である。さらに、その他の重合性単量体のモル分率は通常 0～30 モル%、好ましくは 0～20 モル%である。

【0046】フマル酸ジエステルのモル分率が 50%未満の場合、共重合体 (A) の耐熱性、耐刷性、電気絶縁性が低下する傾向にある。また、酸基を有する単量体のモル分率が 5 モル%未満の場合、共重合体 (A) のアルカリ溶解性やレジスト用樹脂組成物のアルカリ現像性が低下する傾向にある。さらに、その他の重合性単量体のモル分率が 30 モル%を越える場合、相対的にフマル酸ジエステルと酸基を有する単量体のモル分率が小さくなって、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物によるアルカリ現像性などが低下する傾向にある。

【0047】次に、共重合体 (A) の製造方法について説明する。すなわち、フマル酸ジエステル及び酸基を有する単量体の混合物中に、熱的にラジカルを発生する重合開始剤を添加し、そのまま塊状重合を行うか、水溶性高分子又は無機系分散剤を含有する水溶液中に分散させて懸濁重合を行うか、又は共重合体 (A) を溶解する有機溶剤中での溶液重合を行うことにより製造される。前記重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル (ACN) などのアゾ系有機化合物、過酸化ジベンゾイル (BPO)、tert-ブチルヒドロペルオキシド (TBHP)、ジ-tert-ブチルペルオキシド (DtBP)、ジクミルペルオキシド (DCP) 等の有機過酸化物が使用される。

【0048】共重合体 (A) はアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物の内のベース樹脂として使用され、その含有量は組成物中好ましくは 20～80 重量%、さらに好ましくは 40～70 重量%である。

【0049】次に、重合性単量体 (B) について詳述する。これは、熱又は活性エネルギー線の照射により重合する単量体であり、一般的に知られているものが使用可能である。この重合性単量体 (B) としては、例えば下記に示す (a)～(j) の単官能ラジカル重合性単量体、及び (k)～(n) の多官能ラジカル重合性単量体が挙げられる。これらの単量体の中から適宜その 1 種を

単独で、又は 2 種類以上を混合して使用することができる。

(a) メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、オクタデシルアクリレート、ドコシルアクリレートなどの炭素数 1～22 のアルキル基を有するアクリル酸エステル。

(b) メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、ドコシルメタクリレートなどの炭素数 1～22 のアルキル基を有するメタクリル酸エステル。

(c) ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、ジイソブチルフマレート、ジ-sec-ブチルフマレート、ジ-tert-ブチルフマレート、ジシクロヘキシルフマレートなどのフマル酸エステル。

(d) ジメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、ジイソブチルイタコネート、ジ-sec-ブチルイタコネート、ジ-tert-ブチルイタコネート、ジシクロヘキシルイタコネートなどのイタコン酸エステル。

(e) スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン誘導体。

(f) メチルビニルケトン、ブチルビニルケトンなどの不飽和ケトン。

(g) ビニルアセテート、ビニルブチレートなどのビニルエステル。

(h) メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル。

(i) フェニルアリルエーテル、メチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、アリルプロピオネート、アリルミリステート、アリルシクロヘキシルプロピオネートなどのアリル化合物。

(j) N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-置換マレイミド。

(k) ヘキサノジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサノジオールのジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、ヒドロキシビバリアルデヒドとトリメチロールプロパンのアセタール化物のジ

(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロイロキシ)フェニル]プロパン、水添ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド付加物トリ(メタ)アクリレート、グリセリンプロピレンオキサイド付加物トリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリス

リトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールの低級脂肪酸及びアクリル酸のエステル、トリス（アクリロイロキシエチル）イソシアネート、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン付加物の（メタ）アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートのカプロラクトン付加物などの多官能（メタ）アクリレート。

（1）アジピン酸ジビニル、フタル酸ジビニルなどの多官能ビニルエステル。

（m）シクロヘキシルジメタノールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテルなどの多官能ビニルエーテル。

（n）ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルアジペート、シクロヘキシルジメタノールジアリルエーテル、ヘキサンジオールジアリルエーテル、ブタンジオールジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテルなどの多官能アリル化合物。

【0050】これらの重合性単量体（B）の中でも

（c）のフマル酸エステル又は（d）のイタコン酸エステルと、（g）、（h）、（i）、（l）、（m）、

（n）のビニルエステル、ビニルエーテル、アリル化合物との重合性単量体が誘電特性の面で好ましい。

【0051】次に、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物には、必要により活性エネルギー線により重合を開始するための重合開始剤を配合することができる。これは形成される画像に対応したフォトマスクを通した活性エネルギー線照射により、照射部分のみを硬化させることにより、未照射部分との現像液に対する溶解性の差を付ける効果を高める働きがある。また、必要により、熱で重合を開始するための重合開始剤を配合することができる。これにより、現像を終えたレジスト塗膜を完全硬化するためのポストキュアを促進することができる。

【0052】これらの重合開始剤は、レジスト用樹脂組成物の混合、塗布、乾燥などの加工時に適度の熱安定性を有し、かつ重合性単量体の重合又は硬化を開始するために必要なラジカルを活性エネルギー線の露光又は熱により生成するものであれば全て使用可能である。この重合開始剤としては、従来公知の（a）光重合開始剤又は

（b）熱重合開始剤等が使用可能であり、例えば、下記に示すものが挙げられる。そして、これらの重合開始剤の中から適宜その1種を単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

（a）光重合開始剤

ジエチルチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインエチルエ

ーテル、ベンゾフェノン、ベンゾフェノンメチルエーテル、2-エチルアントラキノン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド。

10 （b）熱重合開始剤

メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどのケトンパーオキシド、1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、2, 2-ビス（t-ブチルパーオキシ）ブタンなどのパーオキシケタール、t-ブチルパーオキシド、クミルハイドロパーオキシド、p-メンタハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサンなどのジアルキルパーオキシド、ジオクタノイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシラウレートなどのパーオキシエステル等の有機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物。

【0053】これらの中で、活性エネルギー線に対する感度が良好なもの、即ち2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド等が好ましい。また、室温付近において比較的安定であり、かつ100℃程度に昇温した時に速やかに分解する熱重合開始剤であるもの、即ちメチルエチルケトンパーオキシド、1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等が好ましい。

50 【0054】活性エネルギー線又は熱により重合を開始

するための重合開始剤の含有量は、活性エネルギー線又は熱による速やかな硬化性の観点から、組成物中に通常 0.1~20 重量%、好ましくは 0.3~15 重量%である。

【0055】アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物には、必要によりチオキサントン、アントラセン、ペリレンなどの光増感剤、フェノチアジン、ヒドロキノンなどの重合禁止剤、酸化防止剤、熱硬化型触媒、染料、顔料、チクソトロピー賦与剤、可塑剤、界面活性剤などを含ませてもよい。

【0056】また、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリイミドなどの熱硬化性樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ナイロン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂を添加してもよい。これらの樹脂を配合することにより、耐熱性、加工性などの諸物性のバランスを図ることができる。

【0057】以上述べた各成分を混合することにより、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物を調製することができる。また、これを使用する際には、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、水等の溶媒に溶解又は分散させることによって、粘度や塗布性を調節することができる。

【0058】以下、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物から形成される、ドライフィルム及びレジストの製造方法とその用途について説明する。アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物は、使用に際し、転写、バーコーター、ロールコーター、スピンコーター、スクリーン印刷、グラビア印刷などにより、市販の両面又は片面に銅が張られたガラスエポキシ基板、ポリフェレンエーテル (PPE、PPO) 基板、BTレジン基板、フッ素樹脂 (テフロン (登録商標)) 基板、ガラス基板、アルミニウム合金基板などの被着体に塗布される。

【0059】この塗布ないし貼着後に、フォトマスクを介して紫外線、電子線、X線、 γ 線などの活性エネルギー線を照射してレジスト用樹脂組成物を硬化させる。その後、現像を行って未照射部分を除去することにより、フォトマスク形状の画像が形成される。現像は、通常炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ水溶液を用い、80℃以下の温度で行われる。さらに、現像の後にレジスト中に残存する重合性単量体の重合をさらに進行させるために、通常 80℃以上の温度でポストキュアを行うことにより、硬化したレジストを得ることができる。

【0060】〈アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物の

用途) アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物は、PS版 (presensitize版、平板印刷用刷版の1種) などの刷版用レジスト、ソルダーレジストなどに用いることができる。

【0061】〈それぞれの用途における適用方法〉

(刷版用レジスト) 厚さ 0.3mm の 2S 材アルミニウム板を 80℃ に保持された第三リン酸ナトリウムの 10 重量%水溶液に 30 秒間浸漬して脱脂し、バミスラリー (研磨材の一種) をこのアルミニウム板の上に流しながらナイロンブラシでこすって砂目を立てる。次いで、60℃ のアルミン酸ナトリウムで 10 秒間エッチングし、引き続き硫酸水素ナトリウム 3% 水溶液で洗浄する。このアルミニウム板を 20% 硫酸中で電流密度 2 A/dm² にて 2 分間陽極酸化した後、70℃ の 2.5% 珪酸ナトリウム水溶液で 1 分間処理し、水洗乾燥する。その後、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物をバーコーターにより塗布し、乾燥して数 10 μ m 程度の被膜 (塗膜) を形成して感光性平板印刷版を形成する。

【0062】この感光性平板印刷版にネガマスクを通して紫外線を照射する。続いて、富士写真フィルム (株) 製の PS プロセサー 400S を用いて現像を行ない、平板印刷版を作製する。

(ソルダーレジスト) アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物をカーテンコーターにより、基板に乾燥時の膜厚が数 10 μ m 程度になるように塗布し、溶剤を乾燥することによって平滑な塗膜 (被膜) を形成する。次に、回路図が印刷されたフォトマスクを通して紫外線を照射した後、アルカリ水溶液で現像することによって未照射部分を除去することにより、回路パターン通りの画像の被膜を形成する。画像の形成された被膜をポストキュアしてソルダーレジスト被膜とする。

【0063】以上の実施形態により発揮される効果について以下にまとめて記載する。

・ 実施形態のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物によれば、共重合体 (A) 中には前記一般式 (1) で表される繰り返し構造単位が含まれている。このため、主としてこの一般式 (1) で表される繰り返し構造単位に基づき、得られるレジストの耐熱性、耐刷性、耐摩耗性、さらには誘電特性を向上させることができる。すなわち、フォトレジスト法による刷版用レジスト、ソルダーレジストなどの永久レジストとして用いた場合に、活性エネルギー線に対する感度が良好で鮮明な画像が得られるとともに、それから得られるレジストは耐熱性、耐刷性、耐摩耗性、誘電特性に加え、耐化学薬品性、密着性及び低吸湿性に優れている。また、誘電特性は、特に準マイクロ波帯の周波数において優れている。

【0064】・ 共重合体 (A) に含まれる酸基を有する繰り返し構造単位が、前記一般式 (2)、(3) 及び (4) で表される繰り返し構造単位からなる群から選ばれる少なくとも 1 つであることにより、アルカリ水溶液

による溶解性が高く、アルカリ現像性を向上させることができる。

【0065】・ 重合性単量体(B)が前記一般式(5)で表される重合性単量体及び一般式(6)で表される重合性単量体を必須成分とする重合性単量体であることにより、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物による被膜の耐熱性及び誘電特性を向上させることができる。

【0066】・ 一般式(6)で表される重合性単量体が、前記一般式(7)で表されるアルキルビニルエーテル、一般式(8)で表されるアルキルビニルエステル、及び一般式(9)で表されるアルキルアリルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これにより、得られる被膜の耐熱性及び誘電特性をさらに向上させることができる。

【0067】・ アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物の被膜が透明フィルム上に形成されたアルカリ現像性レジスト用ドライフィルムは、液状のレジストと比較して作業性を良好にすることができる。

【0068】

【実施例】次に、参考例、実施例及び比較例により、前記実施形態をさらに具体的に説明する。また、各例中の部及び％は、特に断りのない限り、重量基準である。

【0069】なお、実施例で用いた共重合体の分析値は以下の方法により求めたものである。

(重量平均分子量Mw) 固形分の試験で単離された各重合体の1重量％テトラヒドロフラン(THF)溶液を調製し、これを試料として移動相がTHFのSEC(サイズエクスクルーション%クロマトグラフ)法により測定したポリスチレン換算値である。

(参考例1、共重合体1の製造) 温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに、フマル酸ジシクロヘキシル80g、4-ビニルフェニル酢酸20g及び酢酸エチル100gの混合物を仕込み、攪拌下で反応装置内の空気を窒素で置換した後、40℃まで昇温した。次いで、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート(日本油脂(株)製パーロイルIPP)1gを仕込んで、40℃で25時間保った後、室温まで冷却して共重合体1の溶液を得た。

【0070】次に、メタノールを沈殿剤として用いて共重合体1の溶液の再沈殿精製を行った後、60℃で5時間真空乾燥して収率93%で共重合体1を得た。重量平均分子量を前記の方法により測定した。その結果を表1に示した。

(参考例2、フマル酸誘導体の製造) 温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに、フマル酸117.1g、イソブチルビニルエーテル202.1g及びリン酸エステル(大八化学工業(株)製AP-8)0.2gの混合物を仕込み、還流下(80~100℃)で攪拌した。混合物の酸価が2以下になったところで反応を

終了し、95%の収率でフマル酸誘導体を得た。

(参考例3、共重合体前駆体1の製造) 温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに、フマル酸ジシクロヘキシル70g、フマル酸誘導体66.6g及び酢酸エチル50gの混合物を仕込み、攪拌下で反応装置内の空気を窒素で置換した後、40℃まで昇温した。次いで、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート(日本油脂(株)製パーロイルIPP)1gを仕込んで、40℃で25時間保った後、室温まで冷却して共重合体前駆体1の溶液を得た。

【0071】次に、メタノールを沈殿剤として用いて共重合体前駆体1の溶液の再沈殿精製を行った後、60℃で5時間真空乾燥して収率93%で共重合体前駆体1を得た。

(参考例4、共重合体2の製造) 温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに、共重合体前駆体167.5g、ジオキサン155.6g、濃塩酸0.675gを仕込んだ後、80℃まで昇温し、80℃で4時間保った後、室温まで冷却して共重合体2の溶液を得た。次に、水を沈殿剤として用いて共重合体2の溶液の再沈殿精製を行った後、60℃で5時間真空乾燥して収率95%で共重合体2を得た。重量平均分子量を前記の方法により測定した。その結果を表1に示した。

(参考例5及び参考例9~13) 重合性単量体の仕込み組成を表1及び表2のように変更した以外は、参考例1と同様の方法にて共重合体の合成を行った。その結果を表1及び表2に示した。

(参考例6、イタコン酸誘導体の製造) 温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに、イタコン酸70.2g、イソブチルビニルエーテル108.2g及びリン酸エステル(大八化学工業(株)製AP-8)0.05gの混合物を仕込み、還流下(80~100℃)で攪拌した。混合物の酸価が2以下になったところで反応を終了し、96%の収率でイタコン酸誘導体を得た。

(参考例7、共重合体前駆体2の製造) 温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに、フマル酸ジシクロヘキシル70g、フマル酸ジ-t-アミル10g、フマル酸誘導体13.3g、イタコン酸誘導体21g、ビニル-t-ブチル安息香酸10g及びトルエン66.7gの混合物を仕込み、攪拌下で反応装置内の空気を窒素で置換した後、40℃まで昇温した。次いで、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート(日本油脂(株)製パーロイルIPP)1gを仕込んで、40℃で25時間保った後、室温まで冷却して共重合体前駆体2の溶液を得た。

【0072】次に、メタノールを沈殿剤として用いて共重合体前駆体2の溶液の再沈殿精製を行った後、60℃で5時間真空乾燥して収率93%で共重合体前駆体2を得た。その結果を表1に示した。

(参考例8、共重合体4の製造) 温度計、還流冷却器、

攪拌機を備えた4つ口フラスコに、共重合体前駆体267.5g、ジオキサン155.6g、濃塩酸0.675gを仕込んだ後、80℃まで昇温し、80℃で4時間保った後、室温まで冷却してポリフマレート溶液を得た。次に、水を沈殿剤として用いて共重合体4溶液の再沈殿精製を行った後、60℃で5時間真空乾燥して収率95%で共重合体4を得た。重量平均分子量を前記の方法により測定した。その結果を表1に示した。

【0073】なお、表1、表2、表3及び表6中の略号は次の通りである。

DiPF: ジイソプロピルフマレート、DcHF: ジシクロヘキシルフマレート、DiBF: ジーイソブチルフマレート、DsBF: ジーsecブチルフマレート、DtBF: ジーtertブチルフマレート、StV: ステアリン酸ビニル、DtAF: ジーtertアミルフマレート、CHVE: シクロヘキシルビニルエーテル、sBAES: secブチルアリルエステル、iPVE: イソプロピルビニルエーテル、VtBB: ビニルtertブチルベンゾエート、St: スチレン、EHVE: 2-

エチルヘキシルビニルエーテル、DAP: ジアリルフマレート、907: 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフリノプロパノン(チバガイギー製イルガキュア907)、819: (チバガイギー製イルガキュア819)、651: 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(チバガイギー製イルガキュア651)、1173: 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(チバガイギー社製のダロキュア1173)、DiAF: ジイソアミルフマレート、VPAA: 4-ビニルフェニル酢酸、FA: フマル酸、IA: イタコン酸、AA: アクリル酸、MAA: メタクリル酸、DiBVEBF: フマル酸誘導体、DiBVEBI: イタコン酸誘導体、TMPTA: トリメチロールプロパンの6モルエチレンオキサイド付加物のトリアクリレート、TEGDA: テトラエチレングリコールジアクリレート。

【0074】

【表1】

		参考例1	参考例3	参考例4	参考例5	参考例7	参考例8
		共重合体1	共重合体前駆体1	共重合体2	共重合体3	共重合体前駆体2	共重合体4
組成 (%)	DcHF	80	—	—	20	56.3	70
	DiBF	—	51.2	70	—	—	—
	DsBF	—	—	—	30	—	—
	DtAF	—	—	—	—	8	10
	DiAF	—	—	—	—	—	—
	DiBVEBF	—	48.8	—	—	10.8	6
	DiBVEBI	—	—	—	—	16.9	10
	VPAA	20	—	—	30	—	—
	FA	—	—	30	—	—	—
	AA	—	—	—	10	—	—
その他の単量体	IA	—	—	—	—	—	—
	VtBB	—	—	—	—	8	10
	St	—	—	—	10	—	—
重量平均分子量(Mw)		31,000	—	82,000	102,000	—	50,000

【0075】

【表2】

		参考例9	参考例10	参考例11	参考例12	参考例13
		共重合体	共重合体	共重合体	共重合体	共重合体
		5	6	7	8	9
組成 (%)	フマル酸 エステル	DcHF	20	—	—	—
		DsBF	—	40	71.4	—
		DtBF	—	—	—	—
		DtAF	—	—	90	—
		DiAF	10	40	—	—
	フマル酸・ イタコン酸 誘導体	DiBVEBF	—	—	—	—
		DiBVEBI	—	—	—	—
		—	—	—	—	—
	酸基を 有する 単量体	VPAA	60	—	10	—
		FA	—	—	—	—
		AA	10	—	—	—
		MAA	—	10	—	30
	その他の 単量体	IA	—	—	—	—
		EHVE	—	—	9	—
		St	—	10	—	70
重量平均分子量(Mw)		42,000	21,000	17,000	8,200	25,000

【0076】（実施例1）共重合体1の酢酸エチル溶液（固形分50.1%）12.0gに、重合性単量体としてジイソプロピルフマレート（DiPF）2.4gと、シクロヘキシルビニルエーテル（CHVE）0.6gと、活性エネルギー線により重合を開始する重合開始剤としてダロキュアー1173の0.12gとを混合した。そして、室温で10分間攪拌して、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物を調製した。さらに、下記の要領でレジストの基本特性（感度及び解像度）及びソルダーレジストとして使用した場合の特性（誘電特性、はんだ耐熱性、耐化学薬品性、密着性及び吸水率）を調べてレジスト用樹脂組成物及びソルダーレジストとしての評価を行った。これらの結果を表4及び表5に示した。

〈感 度〉

(1)表面に砂目立て処理を施してあるアルミ板上にソルダーレジスト用樹脂組成物を、(株)エイブル製スピコーターASS-300を用いて、10 μ mの膜厚に塗布した。(2)100℃の熱風乾燥器中にて10分間乾燥して溶剤を除去した。(3)グレースケール（イーストマンコダック社製のフォトグラフィックステップタブレットNo. 2）を介して、空气中で20mW/cmの超高压水銀灯を用いて10秒間露光を行った。(4)露光後の塗膜に対して1%炭酸ナトリウム水溶液を気液混合法で0.29MPa（3kg/cm²）の圧力によるスプレー現象を行い、未露光部分の除去を行った。(5)150℃で1時間のポストキュアを行った。残存したレジスト膜のグレースケールの最高段数を求めて感度とした。

【0077】表4において段数が大きいことは、感度が高いことを示している。

〈解像度〉感度試験の(3)において、グレースケールの代わりに2～40 μ mのライン&スペースを持つフォトマスクを介して露光した以外は感度試験と同様の操作にて、露光、現像及びポストキュアを行った。そしてフォトマスクのライン&スペースの像が抜けている最少部

分のライン&スペースの大きさを解像度（ μ m）とした。

【0078】表4で解像度の値が小さいことは、より高い解像度であることを示している。

〈誘電特性〉内部の寸法が長さ120mm、幅50mm、厚さ1mmのガラス製容器にソルダーレジスト用樹脂組成物を入れて、自然乾燥によるキャストにより1mm厚のフィルムを作製した。このフィルムに対し、空气中で20mW/cmの超高压水銀灯を用いて60秒間の直接露光を行った。次に、150℃で1時間のポストキュアを行った。得られたソルダーレジスト用樹脂組成物のフィルムを長さ100mm、幅2mm、厚さ1.2mmの大きさの試験片を切り出し、振動法により1GHz、2GHz、5GHz及び10GHzにおける誘電率 ϵ 及び誘電正接 $\tan \delta$ を測定し、 $\tan \delta$ の逆数であるQ値を算出した。それらの結果を表5に示した。

〈半田耐熱性〉JIS-6481の方法に準じて行った。感度試験において露光—現像—ポストキュアを行った後の基板上的塗膜を、260℃のはんだ浴に2分間浸漬した後の試料の外観を目視により観察し、塗膜上の膨れや剥がれの有無を観察した。試験後のサンプルの外観を目視で観察した。塗膜に膨れ剥がれがない場合を○、塗膜に膨れや剥がれがある場合を×とした。

〈耐化学薬品性〉感度試験において露光—現像—ポストキュアを行った後の基板上的塗膜を、25℃に温度調整された10vol%硫酸水溶液（表中硫酸と記載）又はトリクロロエタン（表中トリクロと記載）中に1時間浸漬した後の塗膜の外観を目視により観察した。浸漬前のものと比較して変化のない場合を○、塗膜が破壊された場合を×とした。

〈密着性〉表面に砂目立て処理を施してあるアルミニウム板の代わりに、利昌工業（株）製の両面銅張ポリフェニレンエーテル（PPE）基板（CS3376C）を用い、その上にソルダーレジスト用樹脂組成物を塗布し、

グレースケールを介さず光源より直接露光を行なうこと、そして現像を行わないこと以外は、感度試験と同様の方法で硬化膜を作製した。この硬化膜に対し、JIS K 5400方法に準じて基盤目剥離試験を行った。100マス(分母)の内で剥離せずに残存したマスの数(分子)を示した。

〈吸水率〉誘電特性において作製した時と同様の方法にて、ソルダーレジスト用樹脂組成物のフィルム(長さ120mm、幅70mm、厚さ1mm)を得た。次に、このフィルムから長さ50mm、幅50mm、厚さ1.0mmの大きさの試験片を切り出した。この試験片を用い、JIS 6481の方法に準じて吸水率(%)を測定した。

(実施例2~4)共重合体(A)の種類及び添加量、重合性単量体混合物(B)の種類及び添加量、重合開始剤の種類及び添加量を表3に示すように変更した以外は、実施例1と同様にアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物を調製し、レジスト用樹脂組成物及びソルダーレジストとしての評価を行った。これらの結果を表4及び表5に示した。

(実施例5)表3の実施例1のレジスト用樹脂組成物の共重合体(A)の種類及び添加量、重合性単量体(B)の種類及び添加量、重合開始剤の種類及び添加量を表3に示すように変更し、これを25 μ mの厚さの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布

し、100℃の熱風乾燥機で10分間乾燥した。乾燥後の厚さは、約10 μ mであった。感光層の表面上には、保護フィルムとして35 μ mの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルムを貼り合わせて、感光性ドライフィルムを調製した。次に、表面に砂目立て処理を施してあるアルミニウム板上に、保護フィルムを除去した感光性フィルムを130℃に加熱しながら積層した。

【0079】以上のような方法で感光性レジスト層を形成した以外は、実施例1と同様の方法で感度、解像度、誘電特性、はんだ耐熱性、耐化学薬品性及び密着性を調べてレジスト用樹脂組成物及びソルダーレジストとしての評価を行った。これらの結果を表4及び表5に示した。

(比較例1)共重合体(9)のトルエン溶液(固形分64.9%)8.0gに、トリメチロールプロパントリアクリレート2.5g、テトラエチレングリコールジアクリレート1.17g、ベンゾフェノン0.03g、ピクトリアブルー0.02g、ハイドロキノン0.01g及びトルエン4.4gを混合した。そして、室温で10分間攪拌し、ソルダーレジスト用樹脂組成物を調製した。次いで、実施例1と同様にレジスト用樹脂組成物及びソルダーレジストとしての評価を行った。それらの結果を表4及び表5に示した。

【0080】

【表3】

	共重合体(A)		重合性単量体(B)量(g)	重合開始剤(C)	
	種類	量(g)		種類	量(g)
実施例1	1	6	DiPF2.4/CHVE0.6	1173	0.12
実施例2	2	3.2	DiPF4.6/CHVE1.2	1173	0.23
実施例3	3	7.2	DiPF1.4/CHVE0.4	1173	0.07
実施例4	4	6	DeHF2.4/DAP 0.6	907	0.06
実施例5	8	3.2	DiPF4.6/EHVE1.2	651	0.15
比較例1	9	5.2	(TMPTA/TEGDA=2.5/1.17)	BP	0.03

【0081】(比較例2)表面に砂目立て処理を施してあるアルミニウム板上に、太陽インキ製造(株)製のPSR-4000(アクリル酸エステル系の樹脂組成物)をパーコーターを用いて10 μ mの膜厚に塗布した。次いで、80℃の熱風乾燥器中にて20分間乾燥して溶剤を除去し、ソルダーレジストの被膜を得た。感度の測定

は下記の方法で行い、解像度、誘電特性、はんだ耐熱性、耐化学薬品性、密着性及び吸水率については実施例1に準じて行った。これらの結果を表4及び表5に示した。

【0082】

【表4】

	感度 (段)	解像度 (μ m)	半田 耐熱性	耐化学薬品性		密着性	吸水率 (%)
				酸	トリクロ		
実施例1	9	10	○	○	○	100/100	0.15
実施例2	10	12	○	○	○	100/100	0.09
実施例3	9	9	○	○	○	100/100	0.12
実施例4	11	10	○	○	○	100/100	0.07
実施例5	11	10	○	○	○	100/100	0.16
比較例1	9	10	○	○	○	100/100	0.18
比較例2	10	10	○	○	○	100/100	0.12

【0083】

【表5】

	誘電特性							
	1GHz		2GHz		5GHz		10GHz	
	ϵ	Q	ϵ	Q	ϵ	Q	ϵ	Q
実施例1	2.6	320	2.65	340	2.54	310	2.58	360
実施例2	2.75	280	2.73	270	2.63	295	2.55	290
実施例3	2.88	266	2.8	280	2.75	274	2.78	281
実施例4	2.65	300	2.67	295	2.6	320	2.55	333
実施例5	2.68	290	2.6	308	2.65	295	2.7	305
比較例1	4.77	35	4.65	32	4.47	43	4.1	47
比較例2	4.4	23	4.21	25	4.25	25	4.14	33

【0084】（実施例6）厚さ0.3mmの2S材アルミニウム板を80℃に保持された第三リン酸ナトリウムの10%水溶液に30秒間浸漬して脱脂し、バミスラリーをこのアルミニウム板の上に流しながらナイロンブラシでこすって砂目を立てた。続いて、60℃のアルミナ酸ナトリウムで10秒間エッチングし、引き続き硫酸水素ナトリウム3%水溶液で洗浄した。このアルミニウム板を20%硫酸中で電流密度2A/dm²において2分間陽極酸化し、その後70℃の2.5%珪酸ナトリウム水溶液で1分間処理し、水洗乾燥した。

【0085】共重合体5の酢酸エチル溶液（固形分7.5%）8.4gに、重合性単量体としてジイソブチルフマレート（DiBF）1.3gと、s-ブチルアクリルエステル（sBAES）0.2gと、トリメチロールプロパンの6モルエチレンオキサイド付加物のトリアクリレート1.5gと、活性エネルギー線により重合を開始する重合開始剤としてイルガキュア819の0.06gとを混合した。そして、室温で10分間攪拌して、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物を調製した。次いで、この樹脂組成物をバーコーターにより塗布し、乾燥して数10μmの塗膜を形成して感光性平板印刷版を形成した。

【0086】さらに、得られた感光性平板印刷版のレジストの基本特性（感度、解像度）を実施例1の(3)以降と同じ要領で評価した。更に、感光性平板印刷版として

の性能評価については下記の方法により行った。

【0087】この感光性平板印刷版にネガマスクを通して紫外線を照射した。続いて、富士写真フィルム（株）製のPSプロセッサ400Sを用い、下記の組成の現像液を使用して30秒間の現像を行なった。水洗後、14°Be'のアラビアガム溶液を版面に塗布し、パフドライして平板印刷版を作製した。このようにして完成した印刷版を7日間保存後、ハイデルベルグG、T、O、型印刷機に取り付けて印刷した。刷り出し後、インキ濃度が所定の濃度になるまでの印刷枚数（着肉枚数）と印刷版が摩耗してインキ濃度が薄くなる迄の印刷枚数（耐刷枚数）を記録した。

【0088】基本特性及び感光性平板印刷版としての性能評価結果を表7に示した。

ベンジルアルコール	10g
モノエタノールアミン	1g
トリエタノールアミン	10g
イソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ	2g
純水	1000ml

（実施例7、8）アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物を表6に示すように変更した以外は、実施例6と同様の方法にて、基本特性及び感光性平板印刷版としての性能評価を行った。それらの結果を表7に示した。

【0089】

【表6】

	共重合体(A)		重合性単量体(B)量(g)	重合開始剤(C)	
	種類	量(g)		種類	量(g)
実施例6	5	6	DiBF1.3/sBAES0.2/TMPTA1.5	819	0.06
実施例7	6	7.2	DtAF1.4/iPVE0.4	819	0.04
実施例8	7	6	DcHF1.5/StV1.5	651	0.08

【0090】（比較例4）アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物としてメタクリル酸メチル/メタクリル酸（モル比85/15、重量平均分子量Mw:15,000）48g、トリメチロールプロパントリアクリレート48g、3-メチル-2-ベンゾイルメチレンナフト[1・2-d]チアゾール5g、フタロシアニンブルー（CI. Blue #15）3g、エチレンジクロライド500g、及びメチルセロソルブアセテート500gを混合し、室温で10分間攪拌して調製したものを用いた以外は、実施例6と同様の方法にて、基本特性及び感光性平板印刷版と

の性能評価を行った。それらの結果を表7に示した。

【0091】

【表7】

	感度 (段)	解像度 (μm)	着肉 枚数	耐刷 枚数
実施例6	8	9	50	15,000
実施例7	9	7	70	13,000
実施例8	13	10	80	12,000
比較例4	10	10	80	10,000

【0092】上記の表4、表5及び表7から明らかなように、実施例1～8のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物は、いずれも優れた感度及び解像度を示した。加えて、実施例1～5においてその硬化物をソルダーレジストとして用いた場合にはいずれも、優れた半田耐熱性、耐化学薬品性、密着性及び誘電特性を示した。さらに、実施例6～8においてその硬化物を感光性平板印刷版として用いた場合に、優れた着肉性及び耐刷性を示した。

【0093】これに対し、スチレンやアクリル酸を主成分とする共重合体(9)をアルカリ現像性のベース樹脂として用いた比較例1のソルダーレジストやアクリル樹脂系の市販のソルダーレジストであるBMR C-1000を用いた比較例2では、誘電特性が劣っていた。

【0094】さらに、メタクリル酸メチルやメタクリル酸を主成分とする共重合体をアルカリ現像性のベース樹脂として用いた比較例4の感光性平板印刷版では耐刷性に劣っていた。

【0095】なお、前記実施形態より把握される技術的思想について以下に記載する。

・ 共重合体(A)はランダム構造を有するものである請求項1から請求項4のいずれかに記載のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物。このように構成した場合、共重合体(A)の高分子鎖中の共重合組成がほぼ均一化されているので、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物の現像性や解像度及びレジストの電気的物性や機械的物性を良好に維持することができる。

【0096】・ 共重合体(A)は、50～95モル%のフマル酸ジエステルと、5～50モル%の酸基を有する単量体との共重合により形成されるものである請求項1から請求項4のいずれかに記載のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物。このように構成した場合、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物から得られるレジストの耐熱性、耐刷性及び電気絶縁性等の物性を向上させることができる。

【0097】・ 共重合体(A)は、50～95モル%のフマル酸ジエステルと、5～50モル%の酸基を有す

る単量体と、30モル%以下のその他の重合性単量体との共重合により形成されるものである請求項1から請求項4のいずれかに記載のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物。このように構成した場合、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物から得られるレジストの耐熱性、耐刷性及び電気絶縁性等の物性を向上させることができるとともに、耐熱性、加工性などの諸物性のバランス化を計ることができる。

【0098】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば次のような効果を奏することができる。第1の発明のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物によれば、感度及び解像度を維持しつつ、耐熱性、耐刷性及び耐摩耗性に優れるとともに、優れた誘電特性を発揮することができる。

【0099】第2の発明のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物によれば、第1の発明の効果に加え、アルカリ現像性を向上させることができる。第3の発明のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物によれば、第1又は第2の発明の効果に加え、アルカリ現像性レジスト用樹脂組成物による被膜の耐熱性及び誘電特性を向上させることができる。

【0100】第4の発明のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物によれば、第3の発明の効果に加え、得られる被膜の耐熱性及び誘電特性をさらに向上させることができる。

【0101】第5の発明のアルカリ現像性レジスト用ドライフィルムによれば、第1から第4のいずれかの発明の効果に加え、液状のレジストと比較して作業性を良好にすることができる。

【0102】第6の発明のアルカリ現像性レジスト用ドライフィルムによれば、第1から第4のいずれかの発明のアルカリ現像性レジスト用樹脂組成物を用いてソルダーレジストなどのレジストが容易に得られ、そのレジストは第1から第4のいずれかの発明の効果を発揮することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H05K 3/00

識別記号

FI

H05K 3/00

テーマコード(参考)

F

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA10 AA12 AA13
AB03 AB11 AC01 AD01 BC18
BC38 CB10 CB41 CB43 FA17
4J011 QA03 QA08 QA09 QA12 QA13
QA15 QA16 QA18 QA19 QA20
QA21 QA23 QA24 QA36 QA38
QA39 QB14 QB16 RA03 RA10
RA11 RA12 RA17 SA04 SA05
SA06 SA15 SA16 SA17 SA19
SA22 SA29 SA34 SA63 SA64
SA76 SA79 UA01 UA03 UA04
UA08 VA01 WA01
4J026 AA19 AA20 AA43 AA48 AA50
AA53 AA54 AA55 AA62 AA63
AC15 AC16 AC23 AC33 BA05
BA06 BA08 BA12 BA16 BA17
BA19 BA20 BA26 BA27 BA28
BA36 BA38 BA39 BA40 BA50
BB01 BB02 BB03 DA02 DA03
DA05 DA07 DA12 DA15 DB15
DB32 DB36 FA05